

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-149886

(P2000-149886A)

(43)公開日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(51)Int.Cl.¹

H 01 M 2/08
2/02
10/04
10/40

識別記号

F I
H 01 M 2/08
2/02
10/04
10/40

テヤコト¹(参考)
X 5 H 0 1 1
F 5 H 0 2 8
W 5 H 0 2 9
Z

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平10-313270

(22)出願日

平成10年11月4日 (1998.11.4)

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 黒川 輝久

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内

(72)発明者 鬼頭 賢信

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内

(74)代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

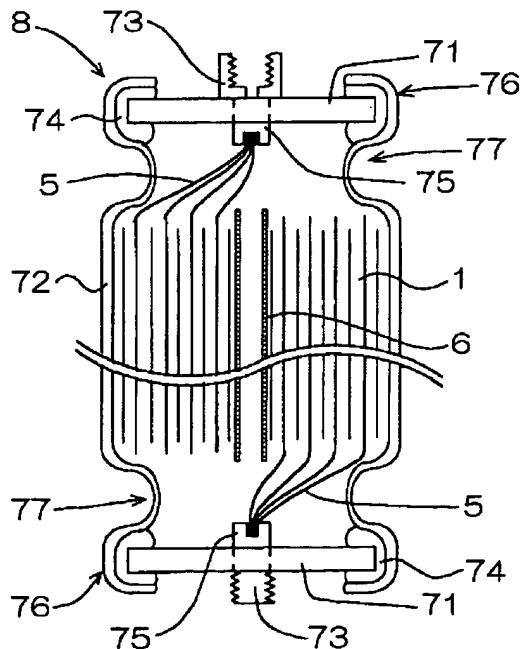
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 所定の表面硬度を有し、電解液に対する耐蝕性の良好な高分子材料を電池ケースのシール材として用いることにより、シール性を高めて信頼性を向上させると共に、生産性の向上による生産コストの低減を可能ならしめたりリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯の外周に捲回してなる内部電極体1を電池ケースに収容し、非水電解液を充填してなるリチウム二次電池8である。電池ケースをカシメにより密閉した封止部76に、表面硬度が30(デュロメータA)~60(デュロメータD)の高分子材料をシール材74として挟み込んだ。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯の外周に捲回してなる内部電極体を電池ケースに収容し、非水電解液を充填してなるリチウム二次電池であって、

当該電池ケースをカシメにより密閉した封止部において、表面硬度が30(デュロメータA)～60(デュロメータD)の高分子材料がシール材として挟み込まれていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯の外周に捲回してなる内部電極体を電池ケースに収容し、非水電解液を充填してなるリチウム二次電池であって、

当該電池ケースをカシメにより密閉した封止部において、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンエラストマ、スチレン系エラストマ、オレフィン系エラストマ、エチレンプロピレンゴム、ブチルゴム、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴムから選ばれた少なくとも1種の高分子材料がシール材として挟み込まれていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】 当該高分子材料の表面硬度が、30(デュロメータA)～60(デュロメータD)であることを特徴とする請求項2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 当該高分子材料が熱収縮性を有することを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 当該高分子材料の体積抵抗率が、 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 当該高分子材料が、電解液のシールと、当該電池ケースにおける胴体部材とキャップ部材の絶縁を兼ねていることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 当該胴体部材がパイプであり、当該パイプの両端に当該封止部が設けられていることを特徴とする請求項6記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 当該胴体部材が、アルミニウムを主成分とすることを特徴とする請求項6又は7記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 電気自動車又はハイブリッド電気自動車に用いられることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 電池容量が2Ah以上であることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、所定の表面硬度を有し、電解液に対する耐蝕性の良好な高分子材料を電池ケースのシール材として用いることにより、シール性

を高めて信頼性を向上させると共に、生産性の向上による生産コストの低減を可能ならしめたりチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、環境保護運動の高まりを背景として、二酸化炭素その他有害物質を含む燃焼機関からの排気ガスの排出規制や省エネルギーが切に望まれる中、自動車業界ではガソリン等の化石燃料を使用する従来の自動車に替えて、電気自動車(EV)やハイブリッド電気自動車(HEV)の市場導入を促進する動きが活発になっている。

【0003】 このEV、HEVのモータ駆動用電池としては、エネルギー密度の大きいリチウム二次電池が有望視されている。ここでEV等のモータを駆動させるためには、100以上好ましくは200V以上の電圧を必要とするため、複数の電池を直列に接続して用いる必要がある。従って、EV等1台当たりに使用される電池の本数が多くなるため、EV等の普及のためには、電池の単価を低く抑えることが重要な課題となる。

【0004】 ところで、電池の低コスト化には、大きく分けて、使用材料の低コスト化と、生産性の向上による生産コストの低減の2通りの方法がある。前者の使用材料の低コスト化は、所定の電池性能を得るために限界があるが、後者については、電池構造と作製工程を検討することにより、大幅な低コスト化が可能であると考えられる。このような観点から、発明者らは、高生産性かつ低生産コストな電池構造及び作製方法として、電池ケースの胴体部材としてパイプを用い、その両端をカシメ加工して蓋を挟み込み、電池を封止することを提案している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このようなパイプの端面をカシメ加工して電池を封止する場合には、パイプと蓋との間で、電解液の液漏れ等が生じないように、また、電池温度が上昇して電解液が蒸発し、内圧が上昇した場合にも許容内圧の範囲内では電解液の蒸気が漏れないように、緊密なシール性が確保されなければならない。

【0006】 ここで、シール性を確保するためのシール材として、絶縁性の高分子材料を用いると、電解液や電解液の蒸気のシールと、パイプと蓋との絶縁を同時に行うことができ、更に、電流を外部に取り出すための電極端子も予め蓋に配設することができる点等から、生産性の面でも好ましいと考えられる。

【0007】 しかしながら、シール材として使用する高分子材料は、蓋を十分に堅固に固定しつつ、かつ、良好なシール性を有するように、必要な硬度や強度、可塑性等を有していなければならない。また、電解液に対して化学的に安定でなければならぬ。また、電解液に対してシール性を長期間良好に保つことができない。更に、電池容量の大きい電池において

ては当然に電池形状が大きくなり、シール面積つまりカシメ加工を行う部分の面積が広くなるため、カシメ加工の精度や高分子材料と電解液との接触部分の面積が広くなることによる部分的なシール漏れが発生し易くなる問題も生ずる。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上述した問題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、低コストでありながら、電池のシール性を高め、しかも長期安定性を実現する最適な高分子材料を用いた信頼性に優れるリチウム二次電池を提供することにある。即ち、本発明によれば、正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯の外周に捲回してなる内部電極体を電池ケースに収容し、非水電解液を充填してなるリチウム二次電池であって、当該電池ケースをカシメにより密閉した封止部において、表面硬度が30(デュロメータA)～60(デュロメータD)の高分子材料がシール材として挟み込まれていることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0009】 また、本発明によれば、正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯の外周に捲回してなる内部電極体を電池ケースに収容し、非水電解液を充填してなるリチウム二次電池であって、当該電池ケースをカシメにより密閉した封止部において、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンエラストマ、スチレン系エラストマ、オレフィン系エラストマ、エチレンプロピレンゴム、ブチルゴム、スチレンタジエンゴム、フッ素ゴムから選ばれた少なくとも1種の高分子材料がシール材として挟み込まれていることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。このとき、高分子材料の表面硬度は、30(デュロメータA)～60(デュロメータD)であることが好ましい。

【0010】 さて、上述した本発明のリチウム二次電池においては、高分子材料として熱収縮性を有するものを用いると、電池ケースを封止する際の作業性が向上するためには好ましく、高分子材料の体積抵抗率が $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上あると、電池ケースと電極端子との絶縁性が確保され、好ましい。また、高分子材料の機能として、電解液のシールと、電池ケースにおける胴体部材とキャップ部材の絶縁を兼ねることが生産性の向上の点から好ましく、特に、胴体部材としてパイプを用いてそのパイプの両端に封止部が設けられた電池構造において好適に採用される。なお、この場合の胴体部材としては、アルミニウムを主成分とするものを用いることが、加工性等の面から好ましい。

【0011】 上述した本発明のリチウム二次電池は、生産性が高く低コストで製造でき、かつ長期信頼性に優れることから、電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用電源として好適に用いられ、また、電池容量が2Ah以上の比較的大型の電池に好適に採用され

10

20

30

40

50

る。

【0012】

【発明の実施の形態】 本発明のリチウム二次電池に好適に用いられる内部電極体は、図1に示されるように、正極板2と負極板3とをセパレータ4を介して巻芯6の外周に捲回して形成される。ここで、正極板2はアルミニウム、チタン等、負極板3は銅、ニッケル等の金属箔をそれぞれ電極基板(集電体)とし、それぞれの電極基板の両面に電極活物質を塗布して電極活物質層を形成することにより作製される。

【0013】 正極活物質としては、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)やニッケル酸リチウム(LiNiO₂)あるいはマンガン酸リチウム(LiMn₂O₄)等のリチウム遷移金属複合酸化物が好適に用いられる。ここで、これらの正極活物質の導電性を向上させるために、アセチレンブラックやグラファイト粉末等のカーボン粉末を電極活物質に混合することも好ましい。

【0014】 一方、負極活物質としては、ソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素質粉末が用いられる。これらの各極の電極活物質はスラリー化され、それぞれの電極基板の両面へ塗工されて正極板2及び負極板3が作製される。

【0015】 また、タブ5は、正極板2と負極板3とをセパレータ4とともに捲回する時点で、超音波溶接等の手段により、正極板2と負極板3の各電極基板の一辺に取り付けられる。このとき、一方の端面に正極用のタブ5が、他方の端面に負極用のタブ5を設けると、正極用と負極用のそれぞれのタブ5間の短絡を防止しつつ、電池の両端に正負極端子をそれぞれ配設することが容易となる。なお、内部電極体1を作製した際に、正極板2と負極板3におけるタブ5が取り付けられた部分が外周側へ膨らむことのないように、タブ5としては薄帯状のものが用いられ、1つのタブ5が電極板2・3における一定面積からの集電を行うように、ほぼ等間隔に配設されることが好ましい。また、タブ5の材質は、通常、タブ5が取り付けられる電極基板と同材質とされる。

【0016】 セパレータ4としては、マイクロボアを有するリチウムイオン透過性のポリエチレンフィルム(PEフィルム)を、多孔性のリチウムイオン透過性のポリプロピレンフィルム(PPフィルム)で挟んだ三層構造としたものが好適に用いられる。これは、内部電極体1の温度が上昇した場合に、PEフィルムが約130°Cで軟化してマイクロボアが潰れ、リチウムイオンの移動即ち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、このPEフィルムをより軟化温度の高いPPフィルムで挟持することによって、PEフィルムが軟化した場合においても、PPフィルムが形状を保持して正極板2と負極板3の接触・短絡を防止し、電池反応の確実な抑制と安全性の確保が可能となる。

【0017】 卷芯6としては、円筒形のものを用いることが好ましく、この場合、内部電極体1としては円柱形となるため、通常、電池ケースとしては円筒形のパイプが好適に用いられる。内部電極体1をパイプに挿入した後、一端を封止し、非水電解液（以下、「電解液」という。）を内部電極体1に含浸させた後、他端を封止する。但し、一端もしくは両端等に電解液注入口が設けられている場合には、両端を封止した後に、電解液の充填を行っても良い。

【0018】 なお、電解液としては、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）といった炭酸エステル系のもの、プロピレンカーボネート（PC）やアーブチロラクトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の有機溶媒の単独溶媒もしくは混合溶媒に、電解質としてのLiPF₆やLiBF₄等のリチウム錯体フッ素化合物、あるいはLiClO₄といったリチウムハロゲン化物等を1種類もしくは2種類以上を溶解した有機電解液が好適に用いられる。但し、上述した各種の部材、材料は一例であって、本発明の電池において必ずしも用いられる必要があるものではない。

【0019】 さて、電池ケースとして使用されたパイプの端面の封止方法としては種々考えられるが、本発明においてはカシメ加工が好適に用いられる。図2は本発明に好適に用いられる電池8の構造の概略を示す断面図であるが、ここで、タブ5を接続した内部端子75を一面に、他面に電極端子73をそれぞれ配設した蓋71を用いて、蓋71とパイプ72の内周面との間にシール材74を挟み込んで、パイプ72の端部をカシメ加工することにより、封止部76が形成される。

【0020】 ここで、本発明においては、パイプ72としては、アルミニウムを主成分としたものが好適に用いられ、電池の軽量化が図られると共に、カシメ加工を容易に行うことができるようになる。同時に、アルミニウムは正極板2の集電体としても用いられているように、電解液に対して優れた耐蝕性を有していることからも好ましい材料である。また、蓋71や内部端子75、電極端子73としては、アルミニウムや銅をそれぞれ主成分としたものを用いることができるが、電極端子73については、電解液と接触しないように蓋71に取り付けられている場合には、任意の金属材料を用いることができ、蓋71については、内部端子75と電極端子73との導通を確保すれば、セラミックや硬質樹脂等の絶縁材料を用いることも可能である。

【0021】 封止部76に使用されるシール材74としては、表面硬度が30（デュロメータA）～60（デュロメータD）の高分子材料が好適に用いられる。このような特性を有する高分子材料を用いることにより、シール面積にかかわらず、即ち、パイプ72の外径にかかわらず、緊密なシールによって電解液の液漏れを防止

10

20

30

40

50

し、また、電池内圧の許容範囲内での上昇時における電解液蒸気の漏れを防止することが可能となる。

【0022】 一方、シール材74については、電解液に対して化学的に安定であって、電池として使用した場合に、腐食等による電解液の漏れ等を起こさないことも、重要な特性として要求される。このような観点からは、シール材74として、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンエラストマ、スチレン系エラストマ、オレフィン系エラストマ、エチレンプロピレンゴム、ブチルゴム、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴムから選ばれた少なくとも1種の高分子材料が好適に用いられる。従って、列記したこれらの高分子材料であって、しかも表面硬度が30（デュロメータA）～60（デュロメータD）である高分子材料を用いると、シール性と耐久性の両方を向上させ、信頼性を高めることができ、最も好ましい。

【0023】 ところで、本発明において、高分子材料として熱収縮性を有するもの、具体的には、熱収縮チューブを用いると、シール性を良好に確保しつつ、カシメ作業を簡単に行うことができ、好ましい。図2に示した電池構造にあっては、カシメによるパイプ72の封止前に、熱収縮チューブを輪切りにしたものの内側に蓋71を挟み込み、熱をかけることで、容易に外周にシール材74を配した蓋71を作製することができ、このシール材74を配した蓋71を、パイプ72の絞り加工部77に配置して、パイプ72をカシメ加工するとパイプ72の封止を極めて容易に行うことができる。なお、熱収縮チューブを使用した場合、熱収縮後の表面硬度が前記範囲にあればよく、熱収縮前の表面硬度には制限はない。

【0024】 また、高分子材料の体積抵抗率が10¹⁰Ω・cm以上あると、特に、図2に示したような、蓋71に電極端子73が取り付けられている場合には、パイプ72と蓋71の間が良好に絶縁され、従って、パイプ72と電極端子73との絶縁性が確保されることとなる。このように、シール材74を、電解液のシールと、電池ケースにおけるパイプ72（胴体部材）と蓋71（キャップ部材）の絶縁という、2種類の機能を兼ねさせて用いることにより、電池構造を簡単にすると共に、製造工程を簡素化することができ、好ましい。

【0025】 上述したように、シール材74として、所定の表面硬度と耐蝕性を有する高分子材料を用いることにより、生産性を向上させ、低コストでありながら長期信頼性に優れる電池を得ることができるようになる。こうして、本発明によるリチウム二次電池は、EV又はHEVのモータ駆動用電源として好適に用いられる。また、上述した電池構造や製造方法の特徴を考慮すれば、本発明は、電池容量が2Ah以上の比較的大型の電池に好適に採用される。

【0026】 以上、本発明のリチウム二次電池の実施の形態について説明してきたが、本発明が上述の実施の

形態に限定されるものでないことはいうまでもない。即ち、本発明のシール材、即ち高分子材料の特徴は、円柱形電池の端部封止にのみ好適に用いられるものではなく、その他の形状の電池ケースにおいても、カシメ加工を行う封止部のシール材として好適に用いることができるることは容易に想到される。例えば、一定面積の正極板と負極板とをセパレータを介しながら、交互に複数層ほど積層してなる内部電極体を箱形容器に収容し、箱形容器の一面をカシメ加工して封止する場合のシール材としても好適に用いることができる。この場合、開放された一面を覆う蓋と、この開放された一面の外周を構成する側面との間に本発明に好適に使用されるシール材を挟み込んで、この側面の端部をカシメ加工して蓋を固定する状態を挙げることができる。

【0027】

【実施例】 次に、本発明を更に実施例により説明するが、これらの実施例が本発明を限定するものでないことはいうまでもない。

【0028】 (高分子材料の電解液に対する安定性の評価) 高分子材料の電解液に対する安定性の評価は、厚さ1mm～2mm、略20mm×20mmの形状を有する種々の高分子材料シートを、ECとDECの等体積混合溶液に1mol/Lの濃度で電解質としてのLiPF₆を溶解して作製した電解液中に放置し、一定時間の経過後に高分子材料シートを電解液から取り出してその表面の電解液を十分に拭き取って重量を測定することを繰*

*り返し、高分子材料シートの重量変化を測定することで行った。

【0029】 図3は、電解液に浸漬する前の高分子材料シートの重量を基準にその変化率を求めた本試験の結果を示すグラフである。重量の減少が著しいシリコンゴムは、高分子材料自体が電解液に溶解していることを示しており、シール材料としては使用することができない。一方、重量増加の著しいポリエスチル系エラストマやニトリルゴムは、電解液を吸収して膨潤する性質を有していると判断され、この場合、電解液が高分子材料を透過して液漏れを生ずる可能性が高く、シール材としての使用は不適切であると考えられる。その他の材料、即ち、ポリエチレン、エチレンプロピレンエラストマ、スチレン系エラストマ、オレフィン系エラストマ、エチレンプロピレンゴム、ブチルゴム、ポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴムでは重量の変化はほとんどなく、電解液に対して化学的に安定と考えられ、シール材として好適に使用することができる。

【0030】 (カシメ加工によるシール性の評価) 表1に示す種々の表面硬度 (JIS K7215) を有する材料を用いて、肉厚1mm、外径50mmのアルミニウム製円筒の一端にカシメ加工を行った試料を作製し、水圧試験によりシール性を評価した。

【0031】

【表1】

	表面硬度	材質	封止部シール性
実施例1	30(デュロメータA)	ニトリルブタジエンゴム	良好
実施例2	45(デュロメータA)	エチレンプロピレンゴム	良好
実施例3	70(デュロメータA)	エチレンプロピレンエラストマ	良好
実施例4	50(デュロメータD)	ポリエチレン	良好
実施例5	60(デュロメータD)	ポリエスチルエラストマ	良好
比較例	90(ロックウェルR)	ポリプロピレン	液漏れ発生

【0032】 図4(a)は試験に供する試料の構造を、図4(b)は試験装置の概略の構成を示す説明図である。先ず、図4(a)に示すように、両端近傍に絞り加工部52A・52Bを設けたパイプ51ものを必要数準備し、続いて、蓋として金属円板53を用い、シール材54として熱収縮性を有する高分子材料(実施例2・3)を用いる場合には、熱収縮チューブから切り出したリングを予め熱収縮させることで、金属円板53の外周近傍を高分子材料で覆ったものを作製した後、一端の絞り加工部52B上に載置し、カシメ加工を行った。一方、熱収縮性を有しない高分子材料(実施例1・4・5、比較例)では、絞り加工部52Bに沿うように高分子材料のリングの一端面が中心へ向けて折り曲がるように変形させつつ金属円板53をあてがい、パイプ51の側面をカシメ加工するときにリングを同時に折り曲げることでカシメ加工を行った。これにより、高分子材料の熱収縮性の有無に関係なく、同等の構造を有する封止部※50

※5が形成される。

【0033】 こうして一端に封止部55を形成した各試料50を、図4(b)に示すように封止部55を下向きとして、パイプ51内に水を充填し、絞り加工部52Aを利用して、固定治具61に取り付け、ポンプ62を作動させて10kg/cm²の圧力を試料内部に印加し、封止部55からの液漏れの有無を検査した。試験結果を表1に並記する。

【0034】 シール材の表面硬度が高い比較例(ポリプロピレン)の場合には、液漏れが発生し、シール不良と判断された。これは、弾性力が乏しいために、50mmといった大口径のカシメにおいて、圧力の不均一性を弾性力で分散抑制する効果が小さくなり、そのため液漏れを起こしたものと考えられる。一方、表面硬度が30(デュロメータA)～60(デュロメータD)の実施例1～5では、液漏れは観察されず、良好なシール性が得られた。

【0035】 なお、高分子材料の表面硬度は、重合度や作製方法、複数種のモノマーを共重合等する場合のモノマーの配合比等によって幾分は変化させることができるが、概略、材質により決定する。逆に、材料名が同じであってもある程度、表面硬度は変わり得るので、例えば、本試験において使用した表面硬度の大きい比較例に係るポリプロピレンはシール性不良と判断されるが、より表面硬度の小さいポリプロピレンを用いることにより、シール性を向上させることができると可能となる。他の材料についても同様のことが言え、表1記載の実施例と比較例においては、表面硬度がシール性の良否を左右する重要な因子であって、材料名は総称に過ぎず、必ずしも材料名によってシール性の良否が判断されるものではない。但し、上述したように、材料として電解液との反応性が小さいことはシール材として使用する必須の条件となる。

【0036】 ところで、表1には記していないが、表面硬度が30(デュロメータA)より小さい場合には、カシメ時の圧力を高くすることができなかつたため、このため金属円板を強固に固定することができず、シール材として不適当であると判断された。

【0037】

【発明の効果】 上述の通り、本発明のリチウム二次電池においては、電池の封止に、カシメという簡単な封止

10

方法を採用しつつも、シール性が良好であり、しかも耐蝕性に優れる高分子材料が使用されているために、信頼性に優れ、かつ生産性に優れた電池が得られるという優れた効果を奏する。また、電池構造が簡単であり、生産性に優れることから、安価に製造することができるという優れた効果をも奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のリチウム二次電池に好適に用いられる内部電極体の構造の一実施形態を示す斜視図である。

【図2】 本発明のリチウム二次電池に好適に採用される電池構造の一実施形態を示す概略断面図である。

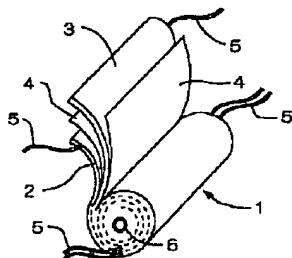
【図3】 種々の高分子材料シートを電解液に浸漬した場合の重量変化率を測定した結果を示すグラフである。

【図4】 (a)はシール性評価のための試料の構造を示す断面図であり、(b)は試験方法の概略説明図である。

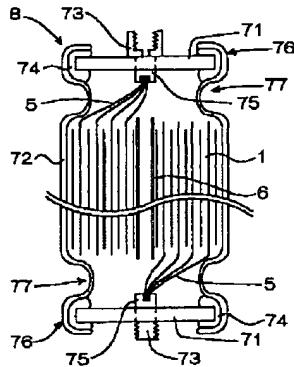
【符号の説明】

1…内部電極体、2…正極板、3…負極板、4…セパレータ、5…タブ、6…巻芯、8…電池、50…試料、51…パイプ、52A・52B…絞り加工部、53…金属円板、54…シール材、55…封止部、61…固定治具、62…ポンプ、71…蓋、72…パイプ、73…電極端子、74…シール材、75…内部端子、76…封止部、77…絞り加工部。

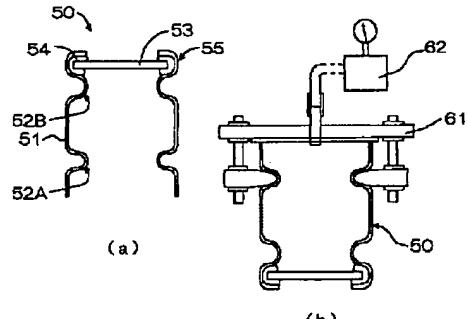
【図1】



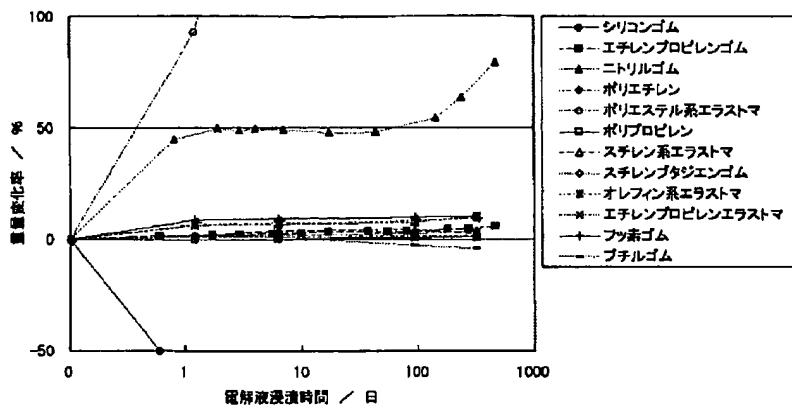
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H011 AA09 AA17 CC06 DD15 FF03
 GG02 HH02 HH03 KK00 KK07
 5H028 AA01 AA07 BB01 BB04 CC08
 CC12 EE06 HH00
 5H029 AJ14 AJ15 AK03 AL06 AM03
 AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ14
 CJ03 EJ12 EJ14 HJ00 HJ12
 HJ20

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The lithium secondary battery with which surface hardness is characterized by putting the polymeric materials of 30 (durometer A)-60 (durometer D) as a sealant in the closure section which is the lithium secondary battery which holds the internal-electrode object which comes to wind a positive-electrode board and a negative-electrode board around the periphery of a winding core through separator in a cell case, and comes to fill up nonaqueous electrolyte, and sealed the cell case concerned with caulking.

[Claim 2] In the closure section which is the lithium secondary battery which holds the internal-electrode object which comes to wind a positive-electrode board and a negative-electrode board around the periphery of a winding core through separator in a cell case, and comes to fill up nonaqueous electrolyte, and sealed the cell case concerned with caulking Polyethylene, polypropylene, an ethylene propylene elastomer, a styrene system elastomer, An olefin system elastomer, an ethylene propylene rubber, isobutylene isoprene rubber, styrene butadiene rubber, the lithium secondary battery characterized by putting as a sealant at least one sort of polymeric materials chosen from the fluororubber.

[Claim 3] The lithium secondary battery according to claim 2 with which surface hardness of the polymeric materials concerned is characterized by being 30 (durometer A)-60 (durometer D).

[Claim 4] A lithium secondary battery given in any 1 term of the claims 1-3 characterized by the polymeric materials concerned having thermal-contraction nature.

[Claim 5] A lithium secondary battery given in any 1 term of the claims 1-4 to which the volume resistivity of the polymeric materials concerned is characterized by being 1010 or more ohm-cm.

[Claim 6] a fuselage member [in / the seal and the cell case concerned of the electrolytic solution / in the polymeric materials concerned], and a cap -- a lithium secondary battery given in any 1 term of the claims 1-5 characterized by serving as an insulation of a member

[Claim 7] The lithium secondary battery according to claim 6 which the fuselage member concerned is a pipe and is characterized by preparing the closure section concerned in the ends of the pipe concerned.

[Claim 8] The lithium secondary battery according to claim 6 or 7 with which the fuselage member concerned is characterized by making aluminum into a principal component.

[Claim 9] A lithium secondary battery given in any 1 term of the claims 1-8 characterized by being used for an electric vehicle or a hybrid electric vehicle.

[Claim 10] A lithium secondary battery given in any 1 term of the claims 1-9 characterized by cell capacity being 2 or more Ahs.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention has predetermined surface hardness, and if possible, it relates to the lithium secondary battery to which reduction of the production cost by improvement in productivity was closed, while raising seal nature and raising reliability by using the corrosion-resistant good polymeric materials to the electrolytic solution as a sealant of a cell case.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, by making a rise of environmental protection movement into a background, while the exhaust-outlet regulation and energy saving containing a carbon dioxide and other toxic substances from a combustion engine are desired eagerly, by the auto industry, it changes to the conventional automobile which uses fossil fuels, such as a gasoline, and the movement which promotes commercial-scene introduction of an electric vehicle (EV) and a hybrid electric vehicle (HEV) is active.

[0003] As this cell for motorised of EV and HEV, promising ** of the lithium secondary battery with a large energy density is carried out. Since the voltage beyond 200V is needed preferably [in order to make motors, such as EV, drive here / 100 or more], it is necessary to connect in series and to use two or more cells. Therefore, since the number of cells used for per set, such as EV, increases, for spread, such as EV, it becomes an important technical problem to hold down the unit price of a cell low.

[0004] By the way, it roughly divides into low-cost-ization of a cell and there are two kinds of methods of reduction of the production cost by low-cost-izing of the material of construction and improvement in productivity in it. Although low-cost-ization of the former material of construction has a limitation in order to obtain a predetermined cell performance, the latter is considered that large low-cost-izing is possible by examining cell structure and a production process. such a viewpoint to artificers -- high productivity -- and -- low -- as production cost cell structure and the production method, using a pipe as a fuselage member of a cell case, caulking processing of the ends was carried out, the lid was put, and it has proposed closing a cell

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In carrying out caulking processing of the end face of such a pipe and closing a cell, cell temperature rises, the electrolytic solution evaporates so that the liquid spill of the electrolytic solution etc. may not arise between a pipe and a lid, and when internal pressure rises, within the limits of permission internal pressure, close seal nature must be secured so that the steam of the electrolytic solution may not leak.

[0006] Here, if insulating polymeric materials are used as a sealant for securing seal nature, the insulation with the seal of the steam of the electrolytic solution or the electrolytic solution, and a pipe and a lid can be performed simultaneously, and it will be thought from the point which can also arrange the electrode terminal for taking out current outside in a lid beforehand further that it is desirable also in respect of productivity.

[0007] However, fixing a lid strongly enough, the polymeric materials used as a sealant must have a required degree of hardness and required intensity, plasticity, etc., as they have good seal nature. Moreover, to the electrolytic solution, if not chemically stable, seal nature cannot be maintained at fitness for a long period of time. Furthermore, since a cell configuration naturally becomes large in a cell with a large cell capacity and the area of the portion which performs a sealing-surface product, i.e., caulking processing, becomes large, the precision of caulking processing and the area of the contact portion of polymeric materials and the electrolytic solution also produce the problem the partial seal leakage by the bird clapper becomes easy to generate widely.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Though it is a low cost, the place which this invention is made in view of the problem mentioned above, and is made into the purpose raises the seal nature of a cell, and is to offer the lithium secondary battery which is excellent in the reliability using the optimal polymeric materials which moreover realize long term stability. Namely, according to this invention, the internal-electrode object which comes to wind a positive-electrode board and a negative-electrode board around the periphery of a winding core through separator is held in a cell case. In the closure section which is the lithium secondary battery which comes to fill up nonaqueous electrolyte, and sealed the cell case concerned with caulking Lithium secondary battery ** to which surface hardness is characterized by putting the polymeric materials of 30 (durometer A)-60 (durometer D) as a sealant is offered.

[0009] Moreover, according to this invention, the internal-electrode object which comes to wind a positive-electrode board and a negative-electrode board around the periphery of a winding core through separator is held in a cell case. In the closure section which is the lithium secondary battery which comes to fill up nonaqueous electrolyte, and sealed the cell case concerned with caulking Polyethylene, polypropylene, an ethylene propylene elastomer, a styrene system elastomer, Lithium secondary battery ** characterized by putting as a sealant at least one sort of polymeric materials chosen from an olefin system elastomer, an ethylene propylene rubber, isobutylene isoprene rubber, styrene butadiene rubber, and the fluororubber is offered. As for the surface hardness of polymeric materials, at this time, it is desirable that it is 30 (durometer A)-60 (durometer D).

[0010] Now, in the lithium secondary battery of this invention mentioned above, if what has thermal-contraction nature as polymeric materials is used, in order that the workability at the time of closing a cell case may improve, it is desirable, and when there are 1010 or more ohm-cm of volume resistivities of polymeric materials, the insulation of a cell case and an electrode terminal is secured and it is desirable. moreover, a fuselage member [in / the seal and cell case of the electrolytic solution / as a function of polymeric materials] and a cap -- serving as an insulation of a member is desirable from the point of improvement in productivity, and it is suitably adopted in the cell

structure where the closure section was especially prepared in the ends of the pipe, using a pipe as a fuselage member In addition, it is desirable from fields, such as processability, to use what makes aluminum a principal component as a fuselage member in this case.

[0011] Since productivity can manufacture highly the lithium secondary battery of this invention mentioned above by the low cost and it excels in reliability over a long period of time, it is suitably used as a power supply for motorised of an electric vehicle or a hybrid electric vehicle, and cell capacity is adopted suitable for the comparatively large-sized cell of 2 or more Ahs.

[0012]

[Embodiments of the Invention] As shown in drawing 1 , the internal-electrode object used suitable for the lithium secondary battery of this invention winds the positive-electrode board 2 and the negative-electrode board 3 around the periphery of a winding core 6 through separator 4, and is formed. Here, it is produced, when the negative-electrode boards 3, such as aluminum and titanium, use metallic foils, such as copper and nickel, as an electrode substrate (charge collector), respectively, and the positive-electrode board 2 applies an electrode active material to both sides of each electrode substrate and forms an electrode active material layer.

[0013] As a positive active material, lithium transition-metals multiple oxides, such as a cobalt acid lithium (LiCoO₂), and a nickel acid lithium (LiNiO₂) or a manganic acid lithium (LiMn₂O₄), are used suitably. Here, in order to raise the conductivity of these positive active materials, it is also desirable to mix carbon powder, such as acetylene black and graphite powder, to an electrode active material.

[0014] On the other hand, as a negative-electrode active material, carbonaceous powder, such as amorphous system carbonaceous material, such as soft carbon and a hard carbon, and an artificial graphite, a natural graphite, is used. The electrode active material of each of these poles is slurred, coating is carried out to both sides of each electrode substrate, and the positive-electrode board 2 and the negative-electrode board 3 are produced.

[0015] Moreover, when a tab 5 winds the positive-electrode board 2 and the negative-electrode board 3 with separator 4, it is attached in one side of each electrode substrate of the positive-electrode board 2 and the negative-electrode board 3 by meanses, such as ultrasonic welding. It becomes easy to arrange a positive/negative extreme child in the ends of a cell, respectively, preventing the short circuit between each tab 5 the object for positive electrodes, and for negative electrodes, if the tab 5 for positive electrodes forms the tab 5 for negative electrodes in an other-end side at one end face at this time. In addition, when the internal-electrode object 1 is produced, being arranged mostly at equal intervals is desirable so that the portion in which the tab 5 in the positive-electrode board 2 and the negative-electrode board 3 was attached may not swell to a periphery side, a thin band-like thing may be used as a tab 5 and one tab 5 may perform current collection from the fixed area in the electrode board 2-3. Moreover, the quality of the material of a tab 5 is usually made into the electrode substrate and this quality of the material in which a tab 5 is attached.

[0016] What made the polyethylene film (PE film) of lithium ion permeability which has a micro pore three layer structures inserted with the porous polypropylene film (PP film) of lithium ion permeability as separator 4 is used suitably. PE film becomes soft at about 130 degrees C, a micro pore is crushed, and this serves as the safe mechanism which suppresses, movement, i.e., the cell reaction, of a lithium ion, when the temperature of the internal-electrode object 1 rises. And by pinching this PE film with PP film with a more high softening temperature, when PE film becomes soft, PP film holds a configuration, prevents contact and the short circuit of the positive-electrode board 2 and the negative-electrode board 3, and becomes securable [positive suppression of a cell reaction, and safety].

[0017] As a winding core 6, it is desirable to use the thing of a cylindrical shape, and since it becomes a cylindrical shape as an internal-electrode object 1 in this case, as a cell case, the pipe of a cylindrical shape is usually used suitably. The other end is closed after closing an end after inserting the internal-electrode object 1 in a pipe, and infiltrating nonaqueous electrolyte (henceforth the "electrolytic solution") into the internal-electrode object 1. However, when the electrolytic-solution inlet is prepared in an end or ends, it may be filled up with the electrolytic solution after closing ends.

[0018] In addition, as the electrolytic solution, the organic electrolytic solution which dissolved one kind or two kinds or more is suitably used for the independent solvent or mixed solvents of an organic solvent, such as a thing of carbonate systems, such as ethylene carbonate (EC), diethyl carbonate (DEC), and dimethyl carbonate (DMC), propylene carbonate (PC) and gamma-butyrolactone, a tetrahydrofuran, and an acetonitrile, in the lithium complex fluorine compound of LiPF₆ as an electrolyte, or LiBF₄ grade, or a lithium halogenide called LiClO₄. However, various kinds of members and material which were mentioned above are an example, and do not necessarily need to be used in the cell of this invention.

[0019] Now, although many things are considered as the closure method of the end face of the pipe used as a cell case, in this invention, caulking processing is used suitably. although drawing 2 is the cross section showing the outline of the structure of the cell 8 used suitable for this invention, the closure section 76 is formed here by putting a sealant 74 between a lid 71 and the inner skin of a pipe 72, and carrying out caulking processing of the edge of a pipe 72 using the lid 71 which, on the other hand, looked like [the whole surface] the internal terminal 75 which connected the tab 5, and arranged the electrode terminal 73, respectively

[0020] Here, in this invention, while what made aluminum the principal component is suitably used as a pipe 72 and lightweight-ization of a cell is attained, caulking processing can be performed easily. Simultaneously, aluminum is a material desirable also from having the corrosion resistance which was excellent to the electrolytic solution as used also as a charge collector of the positive-electrode board 2. Moreover, although what made aluminum and copper the principal component, respectively can be used as a lid 71, the internal terminal 75, and an electrode terminal 73, when being attached in the lid 71 about the electrode terminal 73 so that the electrolytic solution may not be contacted, it is also possible to be able to use arbitrary metallic materials, and to use insulating materials, such as a ceramic and rigid resin, if a flow with the internal terminal 75 and an electrode terminal 73 is secured about a lid 71.

[0021] As a sealant 74 used for the closure section 76, the polymeric materials of 30 (durometer A)-60 (durometer D) are suitably used for surface hardness. By using the polymeric materials which have such a property, it becomes possible to prevent the liquid spill of the electrolytic solution with a close seal, and to prevent the leakage of the electrolytic-solution steam at the time of elevation within the tolerance of cell internal pressure irrespective of a sealing-surface product, i.e., the outer diameter of a pipe 72.

[0022] On the other hand, when it is chemically stable and is used as a cell to the electrolytic solution about a sealant 74, it is required as a property also with important not causing the leakage of the electrolytic solution by corrosion etc., either. From such a viewpoint, at least one sort of polymeric materials chosen from polyethylene, polypropylene, an ethylene propylene elastomer, a styrene system elastomer, an olefin system elastomer, an ethylene propylene rubber, isobutylene isoprene rubber, styrene butadiene rubber, and the fluororubber are suitably used as a sealant 74. Therefore, it is these listed polymeric materials, and when the polymeric materials whose surface hardness is moreover 30 (durometer A)-60 (durometer D) are used, both seal nature and endurance can be raised, reliability can be raised, and it is the most desirable.

[0023] By the way, in this invention, securing them seal nature good, if heat-shrinkable tubing is used for the thing and concrete target

which have thermal-contraction nature as polymeric materials, caulking work can be done easily and it is desirable. It is putting a lid 71 inside, although heat-shrinkable tubing's was cut into round slices, and applying heat before closure of the pipe 72 by caulking, if it is in the cell structure shown in drawing 2. If the lid 71 which allotted the sealant 74 easily to the periphery can be produced, the lid 71 which allotted this sealant 74 is arranged in the spinning section 77 of a pipe 72 and caulking processing of the pipe 72 is carried out, a pipe 72 can be closed very easily. In addition, when heat-shrinkable tubing is used, there is no limit in the surface hardness in front of a thermal contraction that the surface hardness after a thermal contraction should just be in the aforementioned range.

[0024] Moreover, if there are 1010 or more ohm-cm of volume resistivities of polymeric materials, when the electrode terminal 73 is attached in the lid 71 as especially shown in drawing 2, between lids 71 will be insulated with a pipe 72 good, therefore the insulation of a pipe 72 and an electrode terminal 73 will be secured. Thus, while simplifying cell structure by making it serve as two kinds of functions of an insulation of the pipe [in / the seal and cell case of the electrolytic solution / for a sealant 74] 72 (fuselage member), and a lid 71 (cap member), and using, a manufacturing process can be simplified and it is desirable.

[0025] As mentioned above, by using the polymeric materials which have predetermined surface hardness and corrosion resistance as a sealant 74, productivity is raised, and though it is a low cost, the cell which is excellent in reliability over a long period of time can be obtained. In this way, the lithium secondary battery by this invention is suitably used as a power supply for motorised of EV or HEV. Moreover, if the cell structure mentioned above and the feature of the manufacture method are taken into consideration, this invention will be adopted suitable [cell capacity] for the comparatively large-sized cell of 2 or more Ahs.

[0026] As mentioned above, although the gestalt of operation of the lithium secondary battery of this invention has been explained, it cannot be overemphasized that it is not that by which this invention is limited to the gestalt of above-mentioned operation. That is, it hits on an idea of the sealant of this invention, i.e., the feature of polymeric materials, not being used suitable only for edge closure of a cylindrical cell, and it being able to use suitably also in the cell case of other configurations as a sealant of the closure section which performs caulking processing easily. For example, the internal-electrode object which comes to carry out the laminating of about two or more layers the positive-electrode board and negative-electrode board of fixed area by turns through separator can be held in an enclosed-type container, and it can use suitably also as a sealant in the case of carrying out caulking processing and closing the whole surface of an enclosed-type container. In this case, the sealant used suitable for this invention in the whole surface opened wide between a wrap lid and the side which constitutes this periphery of a sheet of opened wide can be put, and the state of carrying out caulking processing of the edge of this side, and fixing a lid can be mentioned.

[0027]

[Example] Next, although an example explains this invention further, it cannot be overemphasized that it is not that to which these examples limit this invention.

[0028] (Evaluation of stability to the electrolytic solution of polymeric materials) The evaluation of stability to the electrolytic solution of polymeric materials The various polymeric-materials sheets which have 1mm - 2mm in thickness, and an abbreviation 20mmx20mm configuration It is left in the electrolytic solution which dissolved and produced LiPF6 as an electrolyte by the concentration of 1 mol/L to volume mixed solutions, such as EC and DEC. It repeated taking out a polymeric-materials sheet from the electrolytic solution, fully wiping off the electrolytic solution of the front face, and measuring a weight after the fixed passage of time, and carried out by measuring weight change of a polymeric-materials sheet.

[0029] Drawing 3 is a graph which shows the result of the exam which asked for the rate of change on the basis of the weight of the polymeric-materials sheet before being immersed in the electrolytic solution. The silicone rubber with the remarkable reduction in a weight shows that the polymeric materials itself are dissolving in the electrolytic solution, and it cannot be used for it as a sealing material. On the other hand, the remarkable polyester system elastomer and remarkable nitrile rubber of the increase in a weight have high possibility of the electrolytic solution penetrating polymeric materials in this case by judging that it has the property to absorb and swell the electrolytic solution, and producing a liquid spill, and it is thought that the use as a sealant is unsuitable. It is possible for there to be almost no change of a weight, and it to be chemically thought to the electrolytic solution by the other materials, i.e., polyethylene, an ethylene propylene elastomer, a styrene system elastomer, an olefin system elastomer, an ethylene propylene rubber, isobutylene isoprene rubber, polypropylene, styrene butadiene rubber, and the fluororubber, for that it is stable, and to use it suitably as a sealant.

[0030] (Evaluation of the seal nature by caulking processing) The sample which performed caulking processing at the end of the cylinder made from aluminum with a thickness [of 1mm] and an outer diameter [phi] of 50mm was produced using the material which has the various surface hardness (JIS.K7215) shown in Table 1, and the hydraulic test estimated seal nature.

[0031]

[Table 1]

	表面硬度	材質	封止部シール性
実施例1	30(デュロメータA)	ニトリルブタジエンゴム	良好
実施例2	45(デュロメータA)	エチレンプロピレンゴム	良好
実施例3	70(デュロメータA)	エチレンプロピレンエラストマ	良好
実施例4	50(デュロメータD)	ポリエチレン	良好
実施例5	60(デュロメータD)	ポリエステルエラストマ	良好
比較例	90(ロックウェルR)	ポリプロピレン	液漏れ発生

[0032] Drawing 4 (a) is explanatory drawing in which drawing 4 (b) shows the composition of the outline of a testing device for the structure of the sample with which an examination is presented. First, as shown in drawing 4 (a), the required-number preparations also of the pipe 51's which prepared spinning section 52A and 52B near the ends are made. then, in using the polymeric materials (example 2-3) which have thermal-contraction nature as a sealant 54, using the metal disk 53 as a lid By carrying out the thermal contraction of the ring cut down from heat-shrinkable tubing beforehand, after producing what covered near the periphery of the metal disk 53 by polymeric materials, it laid on spinning section 52B of an end, and caulking processing was performed. On the other hand, at the polymeric materials (an example 1-4-5, example of comparison) which do not have thermal-contraction nature, when assigning the metal disk 53, making it deform so that the end side of the ring of polymeric materials may bend towards a center so that spinning section 52B may be met, and carrying out caulking processing of the side of a pipe 51, caulking processing was performed by bending a ring simultaneously. Thereby,

regardless of the existence of the thermal-contraction nature of polymeric materials, the closure section 55 which has equivalent structure is formed.

[0033] In this way, it was filled up with water in the pipe 51, having used the closure section 55 as facing down for each sample 50 which formed the closure section 55 in the end, as shown in drawing 4 (b), and it attached in the fixture 61 using spinning section 52A, the pump 62 was operated, the pressure of 10 kg/cm² was impressed to the interior of a sample, and the existence of the liquid spill from the closure section 55 was inspected. The account of the average of the test result is carried out to Table 1.

[0034] When the surface hardness of a sealant was a high example of comparison (polypropylene), the liquid spill occurred and it was judged that a seal was faulty. Since this is deficient in an elastic force, in caulking of the diameter of macrostomia 50mmphi, the effect which carries out the distributed suppression of the heterogeneity of a pressure by the elastic force becomes small, and it is considered to have started the liquid spill for the reason. On the other hand, as for the liquid spill, surface hardness was not observed in the examples 1-5 of 30 (durometer A)-60 (durometer D), but good seal nature was obtained.

[0035] In addition, although it can be made to change with the compounding ratios of a monomer in case, as for the surface hardness of polymeric materials, copolymerization etc. carries out polymerization degree, the production method, and two or more sorts of monomers etc. what minute, an outline and the quality of the material determine. On the contrary, since the grade and surface hardness which are also the same as for the material name may change, although it is judged that the seal nature of the polypropylene which starts the large example of comparison of the surface hardness used in the exam, for example is poor, it becomes possible by using polypropylene with more small surface hardness to raise seal nature. In an example and the example of comparison given in Table 1, it can say that the same is said of the other materials, and it is the important factor to which surface hardness influences the quality of seal nature, and it does not pass over a material name for general term, and the quality of seal nature is not necessarily judged by the material name. However, as mentioned above, that reactivity with the electrolytic solution is small becomes the indispensable conditions used as a sealant as a material.

[0036] By the way, although not described in Table 1, since the pressure at the time of caulking was not able to be made high when surface hardness was smaller than 30 (durometer A), for this reason, a metal disk could not be fixed firmly, but it was judged that it was unsuitable as a sealant.

[0037]

[Effect of the Invention] Although the easy closure method of caulking is adopted as closure of a cell in the lithium secondary battery of this invention as above-mentioned, seal nature is good, and since the polymeric materials which are moreover excellent in corrosion resistance are used, the outstanding effect that the cell which was excellent in reliability and was excellent in productivity is obtained is done so. Moreover, cell structure is easy and also does so the outstanding effect that it can manufacture cheaply, from excelling in productivity.

[Translation done.]